

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-43895

(P2001-43895A)

(43) 公開日 平成13年2月16日 (2001.2.16)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>H 0 1 M 10/40  
4/58

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40  
4/58

テマコード (参考)

A 5 H 0 2 9

審査請求 未請求 請求項の数22 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願2000-116327(P2000-116327)

(22) 出願日 平成12年4月18日 (2000.4.18)

(31) 優先権主張番号 特願平11-143222

(32) 優先日 平成11年5月24日 (1999.5.24)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000000206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者 浜本 俊一

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 植木 明

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

(72) 発明者 安部 浩司

山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部

興産株式会社宇部ケミカル工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液およびそれを用いたリチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 電池のサイクル特性、電気容量や充電保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供する。

【解決手段】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とする非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とする非水電解液。

【請求項2】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1, 3-プロパンスルホンおよび/または0.1～4重量%の1, 4-ブタンスルホンと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項1記載の非水電解液。

【請求項3】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび/または0.1～4重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項1記載の非水電解液。

【請求項4】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび/または0.1～4重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4重量%の1, 3-プロパンスルホンおよび/または0.1～4重量%の1, 4-ブタンスルホンである請求項1記載の非水電解液。

【請求項5】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび/または0.1～4重量%のフェニルアセチレンと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項1記載の非水電解液。

【請求項6】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび/または0.1～4重量%のフェニルアセチレンと、0.1～4重量%の1, 3-プロパンスルホンおよび/または0.1～4重量%の1, 4-ブタンスルホンである請求項1記載の非水電解液。

【請求項7】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%のジビニルスルホンと、0.1～4重量%のベンズアルドオキシメチルカーボネートである請求項1記載の非水電解液。

【請求項8】 非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が5～70体積%であり、鎖状カーボネートの含有量が30～95体積%である請求項1記載の非水電解液。

【請求項9】 環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載の非水電解液。

【請求項10】 鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートから選ばれる少なくとも1種以上である請求項1記載の非水電解液。

【請求項11】 リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、グラファイトを含む材料からなる負極、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液、およびセパレータを備えたリチウム二次電池において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池。

【請求項12】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1, 3-プロパンスルホンおよび/または0.1～4重量%の1, 4-ブタンスルホンと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項13】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび/または0.1～4重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項14】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%の1, 4-ブタンジオールジメタンスルホネートおよび/または0.1～4重量%のエチレングリコールジメタンスルホネートと、0.1～4重量%の1, 3-プロパンスルホンおよび/または0.1～4重量%の1, 4-ブタンスルホンである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項15】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび/または0.1～4重量%のフェニルアセチレンと、0.1～4重量%のビニレンカーボネートである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項16】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%のメチルプロパルギルカーボネートおよび/または0.1～4重量%のフェニルアセチレンと、0.1～4重量%の1, 3-プロパンスルホンおよび/または0.1～4重量%の1, 4-ブタンスルホンである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項17】 非水溶媒中に添加する化合物が0.1～4重量%のジビニルスルホンと、0.1～4重量%のベンズアルドオキシメチルカーボネートである請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項18】 非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が5～70体積%であり、鎖状カーボネートの含有量が30～95体積%である請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項19】 環状カーボネートがエチレンカーボネート、プロピレンカーボネートおよびブチレンカーボネートから選ばれる少なくとも1種以上である請求項11記載のリチウム二次電池。

【請求項 20】 鎖状カーボネートがジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、メチルエチルカーボネートおよびメチルイソプロピルカーボネートから選ばれる少なくとも 1 種以上である請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 21】 グラファイトが天然黒鉛または人造黒鉛である請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【請求項 22】 グラファイトの格子面 (002) の面間隔 ( $d_{002}$ ) が 0.335~0.340 (nm) である請求項 11 記載のリチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電池のサイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することができる非水電解液、およびそれを用いたリチウム二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、電子機器の小型化、携帯化が進んでおり、それらの駆動電源として高エネルギー密度の電池、特に二次電池の開発が求められている。その有力な候補として、正極には、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$  などのリチウム含有複合酸化物が高い起電力が取り出せるため正極材料として注目され、また、負極にはコークス、黒鉛などの炭素材料がデンドライト状の電析リチウムの成長による正極との短絡、負極からのリチウムの脱落がないため、金属リチウム負極を用いたリチウム二次電池に替わる高性能且つ高い安全性を有する負極材料としてますます注目されるようになってい

る。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、前記炭素材料を負極に用いた場合には、電池の充放電サイクル数と共に炭素負極上において、電解液として用いられる非水溶媒が一部還元分解して、該分解物が負極上に徐々に堆積して電池容量が次第に低下するという問題点があった。このため、電池のサイクル特性および電気容量などの電池特性は必ずしも満足なものではないのが現状である。

【0004】特に、正極として前記リチウム含有複合酸化物を用い、負極として天然黒鉛や人造黒鉛などの高結晶化した炭素材料を用いたリチウム二次電池においては、炭素材料の剥離が観察され、現象の程度によっては電気容量やサイクル特性が低下するという問題点があった。この炭素材料の剥離は、電解液中の非水溶媒が充電時に分解する際に、ガスの発生を伴うことにより起こるものであり、炭素材料と電解液との界面における溶媒の電気化学的還元起因するものと考えられている。

【0005】例えば、非水溶媒として環状カーボネートが好適に使用されているが、エチレンカーボネート (EC) のような環状カーボネートを用いた場合には、充放

電を繰り返す間に EC の分解が起こり、電池性能の低下が起こる。中でも融点が低くて誘電率の高いプロピレンカーボネート (PC) は、低温においても高い電気伝導を有しているため非水溶媒として好ましいが、高結晶化した黒鉛負極を用いる場合には PC の分解が顕著となり、多量のガス発生が起こり、炭素負極材料の剥離や、電池の膨れがあるので、リチウム二次電池用には使用できなかった。

【0006】本発明は、前記のようなリチウム二次電池用電解液に関する課題を解決し、電池のサイクル特性に優れ、さらに電気容量や充電状態での保存特性などの電池特性にも優れたリチウム二次電池を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が 0.4 V 以下の 2 種類以上の化合物を含むことを特徴とする非水電解液に関する。また、本発明は、リチウム複合酸化物を含む材料からなる正極、グラファイトを含む材料からなる負極、非水溶媒に電解質が溶解されている非水電解液、およびセパレータを備えたリチウム二次電池において、該非水溶媒は環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを主成分とし、かつ非水溶媒中に最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が 0.4 V 以下の 2 種類以上の化合物を含むことを特徴とするリチウム二次電池に関する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で使用する非水溶媒は、主成分として環状カーボネートおよび鎖状カーボネートが含有される。環状カーボネートとしては、エチレンカーボネート (EC)、プロピレンカーボネート (PC) およびブチレンカーボネート (BC) から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

【0009】また、鎖状カーボネートとしては、ジメチルカーボネート (DMC)、ジエチルカーボネート (DEC)、メチルエチルカーボネート (MEC) およびメチルイソプロピルカーボネート (MIPC) から選ばれる少なくとも 1 種以上であることが好ましい。

【0010】本発明におけるリチウム二次電池用電解液において、前記非水溶媒中の環状カーボネートの含有量が 5~70 体積%であり、前記鎖状カーボネートの含有量が 30~95 体積%であることが好ましい。

【0011】本発明で使用する電解質としては、例えば、 $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{Li}$ 、 $(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2\text{NLi}$ 、 $\text{LiC}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{CF}_3)_2$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{C}_2\text{F}_5)_2$ 、 $\text{LiPF}_6(\text{CF}_3)_3$  などが挙げ

られる。これらの電解質は、1種類で使用してもよく、2種類以上組み合わせて使用してもよい。これら電解質は前記の非水溶媒に通常0.1～3M、好ましくは0.5～1.5Mの濃度で溶解されて使用される。

【0012】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1,3-プロパンスルトン (PS) および/または1,4-ブタンスルトン (BS) と、ビニレンカーボネート (VC) とを溶解することにより得られる。

【0013】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート (BDDMS) および/またはエチレングリコールジメタンスルホネート (EGDMS) と、ビニレンカーボネート (VC) とを溶解することにより得られる。

【0014】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート (BDDMS) および/またはエチレングリコールジメタンスルホネート (EGDMS) と、1,3-プロパンスルトン (PS) および/または1,4-ブタンスルトン (BS) とを溶解することにより得られる。

【0015】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、メチルプロパルギルカーボネート (MPGC) および/またはフェニルアセチレン (PA) と、ビニレンカーボネート (VC) とを溶解することにより得られる。

【0016】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、メチルプロパルギルカーボネート (MPGC) および/またはフェニルアセチレン (PA) と、1,3-プロパンスルトン (PS) および/または1,4-ブタンスルトン (BS) とを溶解することにより得られる。

【0017】本発明の電解液は、例えば、前記の環状カーボネートおよび鎖状カーボネートを混合し、これに前記の電解質を溶解し、ジビニルスルホン (VS) と、ベンズアルドオキシムメチルカーボネート (BAOMC) とを溶解することにより得られる。

【0018】本発明の電解液は、二次電池の構成部材、特にリチウム二次電池の構成部材として好適に使用される。二次電池を構成する電解液以外の構成部材については特に限定されず、従来使用されている種々の構成部材を使用できる。

【0019】例えば、正極材料 (正極活物質) としてはコバルト、マンガン、ニッケル、クロム、鉄およびバナ

ジウムからなる群より選ばれる少なくとも1種類以上の金属とリチウムとのリチウム複合酸化物が使用される。このようなリチウム複合酸化物としては、例えば、 $\text{LiCoO}_2$ 、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 、 $\text{LiNiO}_2$ などが挙げられる。

【0020】正極は、前記の正極材料をアセチレンブラック、カーボンブラックなどの導電剤およびポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して正極合剤とした後、この正極材料を集電体としてのアルミニウム箔やステンレス製のラス板に塗布して、乾燥、加圧成型後、50℃～250℃程度の温度で2時間程度真空中で加熱処理することにより作製される。

【0021】負極 (負極活物質) としては、リチウムを吸蔵・放出可能なグラファイトを含む材料、例えば天然黒鉛や人造黒鉛などが使用される。特に、格子面 (002) の面間隔 ( $d_{002}$ ) が0.335～0.340nmである黒鉛型結晶構造を有する炭素材料を使用することが好ましい。なお、炭素材料のような粉末材料はエチレンプロピレンジエンターポリマー (EPDM)、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) などの結着剤と混練して負極合剤として使用される。

【0022】本発明においては、最も高い還元電位を有する化合物と最も低い還元電位を有する化合物の還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を併用することにより、それぞれ単独に使用したときの電池特性を上回る相乗効果が発現することを見出すに至った。これは、電解液中に含有される還元電位の差が0.4V以下の2種類以上の化合物を併用することにより、天然黒鉛や人造黒鉛などの活性で高結晶化したグラファイト負極表面において、電解液中に添加した化合物がいずれも分解し、良質な被膜が形成されるため、電池の正常な反応を損なうことなく、電解液の分解を抑制し、ガス発生による電池内の圧力上昇を抑制する効果を有するものと考えられる。しかし、この還元電位差が0.4Vを超えると、グラファイト負極表面では、還元電位の最も低い化合物は分解しないため、十分な相乗効果を発現できない。本発明において、非水溶媒中への化合物の添加量は、過度に多いと電池性能が低下することがあり、また、過度に少ないと期待した十分な電池性能が得られない。したがって、その添加量は、非水溶媒の重量に対して単独で0.1～4重量%の範囲がサイクル特性が向上するのでよい。

【0023】リチウム二次電池の構造は特に限定されるものではなく、正極、負極および単層又は複層のセパレータを有するコイン型電池、さらに、正極、負極およびロール状のセパレータを有する円筒型電池や角型電池などが一例として挙げられる。なお、セパレータとしては公知のポリオレフィンの微多孔膜、織布、不織布などが

使用される。

【0024】〔還元電位の測定〕グラファイト粉末（M CMB6-28、大阪ガスケミカル製）を10mg秤量し、これにポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にして、ステンレス製の集電体（面積：2cm<sup>2</sup>）上に塗布した。これを作用極とし、対極及び参照極にリチウムメタルを用いた三極式セルを組み立て、\*

\* エチレンカーボネートとメチルエチルカーボネートとを体積比で3：7で混合した非水溶媒に、電解質としてLiPF<sub>6</sub>を濃度が1Mになるように溶解して電解液を調製した後、添加剤を電解液に対して2重量%加え、室温で、1mV/secの電位走査速度で還元電位を測定した。結果を表1に示す。

【0025】

【表1】

化合物種類	略称	還元電位(対リチウム電位)
ビニレンカーボネート	VC	0.81V
1,3-プロパンスルトン	PS	0.83V
1,4-ブタンスルトン	BS	0.80V
1,4-ブタンジオールジメタンスルホネート	BDDMS	0.81V
エチレングリコールジメタンスルホネート	EGDMS	0.81V
メチルプロパルギルカーボネート	MPGC	0.82V
フェニルアセチレン	PA	0.81V
ベンズアルドオキシムカーボネート	BAOMC	1.78V
ジビニルスルホン	VS	1.45V

注)還元電位は電流が0.5mA流れた時の電位(V)。

【0026】

【実施例】次に、実施例および比較例を挙げて、本発明を具体的に説明する。

実施例1

〔電解液の調製〕

EC-DEC（容量比）=1/2の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解して電解液を調製した後、さらにビニレンカーボネートを電解液に対して1.5重量%となるように加え、1,3-プロパンスルトンを電解液に対して1.5重量%となるように加えた。

【0027】〔リチウム二次電池の作製および電池特性の測定〕LiCoO<sub>2</sub>（正極活物質）を80重量%、アセチレンブラック（導電剤）を10重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にしてアルミ箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して正極を調整した。天然黒鉛（負極活物質）を90重量%、ポリフッ化ビニリデン（結着剤）を10重量%の割合で混合し、これにN-メチルピロリドンを加えてスラリー状にして銅箔上に塗布した。その後、これを乾燥し、加圧成形して負極を調製した。そして、ポリプロピレン多孔性フィルムのセパレータを用い、上記の電解液を注入してコイン電池（直径20mm、厚さ3.2mm）

40 m）を作製した。このコイン電池を用いて、室温（20℃）下、0.8mAの定電流及び定電圧で、終止電圧4.2Vまで6時間で充電し、次に0.8mAの定電流下、終止電圧2.7Vまで放電し、この充放電を繰り返した。初期放電容量は、EC-PC-DEC（1/1/2）を電解液として用いた場合（比較例4）と比較してその相対容量として算出し、1.02であった。50サイクル後の電池特性を測定したところ、初期放電容量を100%としたときの放電容量維持率は95.3%であった。また、電池自体の膨れは観察されず、低温特性も良好であった。コイン電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0028】比較例1

PC-DMC（容量比）=1：2の非水溶媒を調製し、これにLiPF<sub>6</sub>を1Mの濃度になるように溶解した。このとき化合物は全く添加しなかった。この電解液を使用して実施例1と同様にコイン電池を作製し、電池特性を測定したところ、初回充電時にPCの分解が起こり全く放電できなかった。初回充電後の電池を解体して観察した結果、黒鉛負極に剥離が認められ、電池は膨れていた。コイン電池の作製条件および電池特性を表2に示す。

【0029】実施例2～実施例28および比較例2～比較例25

正極、負極、化合物の添加量と電解液の種類を表2～4記載のように代えた以外は実施例1と同様に電池を作製して充放電試験を行った。コイン電池の作製条件および電池特性を表2～表4に示す。なお、表3中、実施例1および実施例12の「初期放電容量(相対値)」の欄\*

\*の数値は、比較例8の場合を1.00としたときの値を示す。

【0030】

【表2】

	正極	負極	添加量(重量%)			電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相対値)	50サイクル放電容量維持率%
実施例1	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.02	95.3
実施例2	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/DEC=1/2	1.03	94.7
実施例3	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> PC/DMC=1/2	0.97	94.8
比較例1	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	無添加			1M LiPF <sub>6</sub> PC/DMC=1/2	0	—
比較例2	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> PC/DMC=1/2	0.93	83.2
比較例3	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	PS (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> PC/DMC=1/2	0.95	82.7
実施例4	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	95.5
実施例5	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (0.5)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=1/1/2	1.01	93.5
実施例6	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (3.0)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=1/1/2	0.98	93.8
実施例7	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (1.5)	PS (0.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=1/1/2	1.00	93.1
実施例8	LiCoO <sub>2</sub>	天然黒鉛	VC (1.5)	PS (3.0)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=1/1/2	0.99	93.6
比較例4	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	無添加			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	81.6
比較例5	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	VC (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	0.97	83.8
比較例6	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	PS (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	84.2
比較例7	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	VC (10.0)	PS (10.0)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	0.93	80.6
実施例9	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	VC (2.0)	PS (2.0)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.03	94.1
実施例10	LiCoO <sub>2</sub>	人造黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DMC/MPC =3/1/3/3	1.01	93.4

【0031】

【表3】

	正極	負極	添加量(重量%)			電解液組成 (容量比)	初期放 電容量 (相對 值)	50サ イクル 放電容 量維持 率%
実施例 11	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	人造 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DMC/DEC =3/1/3/3	1.05	95.5
実施例 12	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	人造 黒鉛	VC (1.5)	BS (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DMC/DEC =3/1/3/3	1.05	95.3
比較例 8	$\text{LiMn}_2\text{O}_4$	人造 黒鉛	BS (1.5)			1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DMC/DEC =3/1/3/3	1.00	83.4
実施例 13	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	VC (1.5)	PS (1.0)	BS (0.5)	1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.03	95.8
比較例 9	$\text{LiCoO}_2$	天然 黒鉛	VC (3.0)			1M $\text{LiPF}_6$ PC/DMC=1/2	0.95	84.8
比較例 10	$\text{LiCoO}_2$	天然 黒鉛	PS (3.0)			1M $\text{LiPF}_6$ PC/DMC=1/2	0.96	84.3
実施例 14	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	VC (1.5)	BDDMS (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	94.2
実施例 15	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	VC (1.5)	EGDMS (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	93.7
実施例 16	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	VC (1.5)	BDDMS (1.0)	EGDMS (0.5)	1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	94.9
実施例 17	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	PS (1.5)	BDDMS (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	93.9
実施例 18	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	PS (1.5)	EGDMS (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	93.3
実施例 19	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	PS (1.5)	BDDMS (1.0)	EGDMS (0.5)	1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	94.5
比較例 11	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	BDDMS (1.5)			1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	82.9
比較例 12	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	EGDMS (1.5)			1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	82.3
比較例 13	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	BDDMS (3.0)			1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	83.9
比較例 14	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	EGDMS (3.0)			1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	83.1
実施例 20	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	VC (1.5)	MPGC (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	92.3
実施例 21	$\text{LiCoO}_2$	人造 黒鉛	VC (1.5)	PA (1.5)		1M $\text{LiPF}_6$ EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	91.5

13			14					
	正極	負極	添加量(重量%)			電解液組成 (容量比)	初期放電容量 (相對值)	50サイクル放電容量維持率%
実施例 22	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VC (1.5)	MPGC (0.5)	PA (1.0)	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	92.9
実施例 23	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	PS (1.5)	MPGC (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	92.0
実施例 24	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	PS (1.5)	PA (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	90.9
実施例 25	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	PS (1.5)	MPGC (0.5)	PA (1.0)	1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.02	92.5
比較例 15	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	MPGC (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	82.0
比較例 16	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	PA (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	81.9
比較例 17	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	MPGC (3.0)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.2
比較例 18	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	PA (3.0)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	82.9
実施例 26	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VS (0.15)	BAOMC (2.0)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.01	93.8
実施例 27	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VS (0.2)	BAOMC (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	94.0
実施例 28	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VS (0.3)	BAOMC (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	92.5
比較例 19	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VS (0.2)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.5
比較例 20	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	BAOMC (1.5)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.2
比較例 21	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VS (1.7)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	0.77	74.7
比較例 22	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	BAOMC (1.7)			1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	0.99	85.1
比較例 23	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	VS (10.0)	BAOMC (10.0)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	0.66	63.4
比較例 24	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	BDDMS (1.5)	BAOMC (1.5)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.2
比較例 25	LiCoO <sub>2</sub>	人造 黒鉛	PA (1.5)	VS (0.2)		1M LiPF <sub>6</sub> EC/PC/DEC=3/1/6	1.00	83.5

【0033】なお、本発明は記載の実施例に限定されず、発明の趣旨から容易に類推可能な様々な組み合わせが可能である。特に、上記実施例の溶媒の組み合わせは限定されるものではない。更には、上記実施例はコイン電池に関するものであるが、本発明は円筒形、角柱形の\*

\*電池にも適用される。

【0034】

【発明の効果】本発明によれば、サイクル特性や電気容量、更には保存特性などの電池特性に優れたリチウム二次電池を提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 松森 保男  
山口県宇部市大字小串1978番地の10 宇部  
興産株式会社宇部ケミカル工場内

Fターム(参考) 5H029 AJ03 AJ04 AJ05 AJ07 AK03  
AL07 AM03 AM05 AM07 CJ08  
DJ08 DJ09 DJ17 EJ12 HJ01  
HJ04 HJ18



## 공개실용 제1999 - 34404호(1999.08.25.) 1부.

실 1999-0034404

(19) 대한민국특허청(KR)  
(12) 공개실용신안공보(U)

(51) Int. Cl. <sup>6</sup> H01M 4/80	(11) 공개번호 (43) 공개일자	실 1999-0034404 1999년08월25일
(21) 출원번호	20-1998-0000729	
(22) 출원일자	1998년01월22일	
(71) 출원인	삼성전관 주식회사 손욱	
(72) 고안자	경기도 수원시 팔달구 신동 575번지 여상엽	
(74) 대리인	경기도 군포시 산본동 115 6-1 한라아파트 401-1503 박종만	
상시청구 : 있음		
(54) 리튬 이온 2차 전지의 전극		

## 요약

목적 : 본 고안은 N/P ratio를 최적화 시켜 전지의 고용량화 및 활물질의 결합력을 향상시킬 수 있는 전극을 제공하는 것이 목적이다.

구성 : 활물질을 양·음극 기재에 도포하여 각각의 전극을 형성하고, 이들과 세퍼레이터를 함께 권취하여 캔에 삽입하며, 이 캔에 전해액을 주입한 후 절연가스킷이 부착된 캡어셈블리로 밀봉하는 구조로 이루어진 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 상기 양극 기재(10) 혹은 음극 기재(10)에 적어도 하나 이상의 관통구멍(16)을 형성하고, 양·음극 활물질이 도포됨을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지의 전극을 기술적 구성으로 한다.

효과 : 양·음극 기재에 형성된 관통구멍에 양·음극 활물질이 채워지므로 활물질의 양을 증대시켜 전지의 고용량화가 가능하고, N/P ratio를 1에 가깝게 유지하여 전지의 안전성을 확보하며, 활물질의 탈락을 방지할 수 있는 효과를 얻는다.

## 대표도

## 도2

## 명세서

## 도면의 간단한 설명

도 1은 본 고안에 따른 전극 기재에 활물질을 도포하는 장치를 도시한 개략도

도 2는 본 고안에 따른 전극 기재에 활물질이 도포된 전극을 도시한 평면도

도 3은 도 2의 A-A에서 본 단면도

도 4는 종래의 전극 기재에 활물질이 도포된 전극을 도시한 단면도

\* 도면의 주요 부분에 대한 부호의 설명 \*

- |             |            |
|-------------|------------|
| 4 : 호퍼      | 6 : 충전 로울러 |
| 8 : 구동 로울러  | 10 : 전극 기재 |
| 12 : 덕터블레이드 | 14 : 활물질   |
| 16 : 관통구멍   |            |

## 고안의 상세한 설명

## 고안의 목적

## 고안이 속하는 기술분야 및 그 분야의 종래기술

본 고안은 전극으로 작용하는 양·음극판에 활물질을 도포함에 있어 그 양을 확대할 수 있도록 하여서, 리튬 이온 2차 전지의 고용량화된 전극을 제조할 수 있도록 한 리튬 이온 2차 전지의 전극에 관한 것이다.

리튬 2차 전지는 리튬의 흡장, 방출 반응을 충방전 반응으로 이용하여 재충전이 가능하고 소형 및 대용량

화가 용이한 전지로서, 대표적인 것으로 리튬 이온 2차 전지가 사용되고 있다.

리튬 이온 2차 전지는 양극으로 리튬 금속산화물이 사용되고 음극으로 탄소계를 사용하여, 충전시 양극에서 방출된 리튬 이온이 음극의 탄소계 내부로 흡장되고, 방전시 탄소계 내부에 함유된 리튬 이온이 양극의 리튬 금속 산화물로 흡장되어서 충방전이 반복된다.

이러한 리튬 이온 2차 전지는, 양전극과 세퍼레이터(separator) 그리고 음전극 순서로 대면시킨 극판군을 스파이럴(spiral) 상으로 권취하여 젤리 롤(jelly-roll)을 형성하고, 이를 일정크기의 캔 내부로 삽입한 다음 그 내부에 전해액을 주입하며, 이어서 외주면에 절연가스킷이 덧대어진 캡어셈블리로 캔의 개구부를 밀봉하여 제조된다.

여기서, 양전극과 음전극은 도 4에 도시한 바와 같이 각각 리튬 금속산화물 및 탄소계 물질로 제조된 활물질(14) 슬러리를 금속 기재(substrate:9)에 도포하고, 이것을 다시 압연한 후 소정의 사이즈로 절단하는 공정에 의해 제조된다. 특히 금속 기재는 도전성이 좋은 알루미늄, 구리 등을 사용한다.

이러한 전극들을 권취하여 젤리 롤로 제조하는 공정에서, 이의 기하학적인 특성에 의해 곡률을 갖게 되므로 젤리 롤의 중심부와 외곽부 사이에 N/P ratio가 달라진다. 이러한 N/P ratio의 차이는 젤리 롤의 내부로 갈수록, 전극의 두께가 두꺼워질수록 그 값이 커지게 된다.

여기서 N/P ratio는 음극의 면적 및 g(그램)당 용량을 감안하여 산출한 음극의 총용량율, 양극의 면적 및 g(그램)당 용량을 감안하여 얻은 양극의 총용량율로 나눈 값인데, 전지의 안전성 및 용량에 중대한 영향을 미치므로 일반적으로 1이상의 값을 갖는다. 즉, 음극의 용량을 많게 제작한다. 참고로 N/P ratio가 1이 되지 않으면, 충방전시 금속 리튬이 석출되기 쉽고, 특히 이는 고율 충방전시에 전지의 안전성을 급격히 열화시키는 원인으로 작용한다.

그러나 리튬 이온 2차 전지의 용량을 극대화하면서 동시에 N/P ratio를 조절하는 데도 한계가 따른 데, 그 이유는 기재에 도포되는 활물질의 두께를 너무 두껍게 하였을 경우 권취과정에서 활물질이 기재에서 탈락하여 전지의 손상을 유발한다.

그리고 다른 문제점으로 나타나는 것은, 알루미늄이나 구리 등을 이용한 기재의 표면이 매끄러워 기재에 도포된 활물질이 벗겨지거나 탈락한다.

#### 고안이 이루고자 하는 기술적 과제

이와같은 종래 기술의 문제점을 해결하기 위해서 본 고안은, N/P ratio를 최적화 시켜 전지의 고용량화 및 활물질의 결합력을 향상시킬 수 있는 전극을 제공하는 것이 목적이다.

본 고안은 이러한 목적을 달성하기 위해서, 활물질을 양·음극 기재에 도포하여 각각의 전극을 형성하고, 이들과 세퍼레이터를 함께 권취하여 캔에 삽입하며, 이 캔에 전해액을 주입한 후 절연가스킷이 부착된 캡 어셈블리로 밀봉하는 구조로 이루어진 리튬 이온 2차 전지에 있어서, 상기 양극 기재(10) 혹은 음극 기재(10)에 적어도 하나 이상의 관통구멍(16)을 형성하고, 양·음극 활물질이 도포됨을 특징으로 하는 리튬 이온 2차 전지의 전극을 기술적 구성으로 한다.

특히, 상기 관통구멍(16)으로 활물질이 채워지고, 이에 따라 상기 음극의 총용량을 양극의 총용량으로 나눈 값이 1 이상인 것을 특징으로 한다.

#### 고안의 구성 및 작용

이하 본 고안에 따른 바람직한 실시예를 첨부된 도면에 의거하여 상세히 설명한다.

참고로 본 고안을 설명함에 있어, 종래 기술에서 인용된 도면과 동일한 본 발명의 구성에 대해서는 고안의 명료성을 위해 동일한 부호를 사용한다.

리튬 이온 2차 전지의 제조법은, 양·음극 기재 각각에 페이스트(paste)상으로 된 리튬 금속산화물 및 탄소계 활물질을 일정두께로 도포한 후 건조시키고 롤 프레스(Roll Pressing)하면, 소정의 두께를 갖는 양·음극이 형성된다. 이 양·음극을 원하는 크기로 절단한 다음 양·음극 사이에 세퍼레이터를 삽입한 후 권취(捲取)하여 젤리 롤을 형성하고, 이를 소정의 캔에 넣는다. 그런 다음 캔의 내부에 전해액을 주입하고 절연가스킷이 구비된 캡어셈블리로 캔의 개구부를 밀봉하여 제작한다.

이와같은 제조과정에서 본 고안의 특징에 따른 양·음극은 도 2와 도 3에 도시한 바와 같이 양·음극 기재에 일정한 간격과 배열로 다수의 관통구멍(16)을 형성하는 데, 이들 관통구멍(16)의 형단면 모양은 다양하게 제작이 가능하다. 특히 기재는 알루미늄, 구리 등의 전도성이 좋은 금속을 사용한다.

이러한 기재에 활물질이 도포되는 과정을 도 1에 나타내고 있는 데, 이를 참조하여 좀 더 상세히 살펴보면 다음과 같다.

호퍼(hopper:4)의 내부에 페이스트인 활물질(14) 슬러리(slurry)를 일정 수위로 충전시킨다.

이어서, 시트(sheet)상으로 제조된 기재(10)를 구동롤러(8)로 테이크업시켜 활물질(14) 슬러리가 충전된 호퍼(4)로 통과시키는 데, 이 때 활물질(14) 슬러리는 이의 내부에 설치된 충전롤러(6)에 의해 가압되어서 기재(10)쪽으로 흐름에 따라 기재의 표면으로 활물질(14) 슬러리가 접촉되고, 관통구멍으로도 활물질(14)이 채워져 기재의 양면에 도포되는 활물질(14)이 상호 연결된다.

다음으로 기재 표면의 활물질(14)은 구동롤러(8)와 호퍼(4) 사이에 설치되는 닥터블레이드(doctor blade:12)에 의해 1차 규정치의 두께로 긁혀지고, 이후 고온의 로(爐)를 거쳐 건조되면 일정 두께의 활물질(14)이 도포된 전극이 형성된다. 이러한 전극 기재를 롤 프레스로 압연하게 되면 활물질(14)이 치밀화된다.

이렇게 얻어지는 전극은, 전극 기재(10)의 관통구멍(16) 개수를 적절히 조절함에 따라 이의 내부에 채워지

는 활물질(14) 양이 달라지게 되고, 결과적으로 N/P ratio 비율을 최적화시킬 수 있다. 특히 N/P ratio가 1보다 큰 쪽에서 1에 가깝게 할 수 있다.

또한, 전극 기재(10)에 도포되는 활물질(14)의 양을 증가시켜 양·음극 사이의 전기화학적 반응이 활발하게 진행되어 전지의 성능을 향상시킨다.

그리고 관통구멍에 활물질(14)이 채워져 전극 기재(10)의 양면에 도포된 활물질(14)이 서로 연결되므로 매끄러운 알루미늄, 구리를 사용하여도 기재와 활물질(14) 간의 기계적 결합력이 향상된다.

#### 고안의 효과

이상에서 알 수 있듯이 본 고안에 의한 2차 전지의 전극은 종래 기술의 문제점을 실질적으로 해소하고 있다.

즉, 양·음극 기재에 관통구멍을 형성한 후에 활물질이 도포됨으로써 활물질의 양이 증대되고, 이에 따라 전지를 고용량화시킬 수 있다.

또한, 관통구멍의 개수를 조절함으로써 이에 채워지는 활물질의 양도 조절할 수 있어 N/P ratio가 1보다 크면서도 1에 가깝게 유지할 수 있어 전지의 안전성을 확보할 수 있는 효과도 얻게 된다.

아울러, 양·음극 기재의 양면에 도포된 활물질이 관통구멍에 채워진 활물질에 의해 기계적으로 연결되어 활물질의 탈락을 방지할 수 있으므로 전지의 손상을 감소시킬 수 있는 효과도 있다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

활물질을 양·음극 기재에 도포하여 각각의 전극을 형성하고, 이들과 세퍼레이터를 함께 권취하여 캔에 삽입하며, 이 캔에 전해액을 주입한 후 절연가스킷이 부착된 캡어셈블리로 밀봉하는 구조로 이루어진 리튬이온 2차 전지에 있어서,

상기 양극 기재(10) 혹은 음극 기재(10)에 적어도 하나 이상의 관통구멍(16)을 형성하고, 양·음극 활물질이 도포됨을 특징으로 하는 리튬이온 2차 전지의 전극.

##### 청구항 2

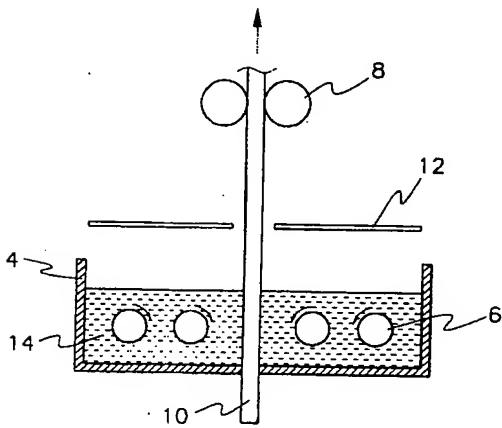
제 1 항에 있어서, 상기 관통구멍(16)으로 활물질이 채워지는 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차 전지의 전극.

##### 청구항 3

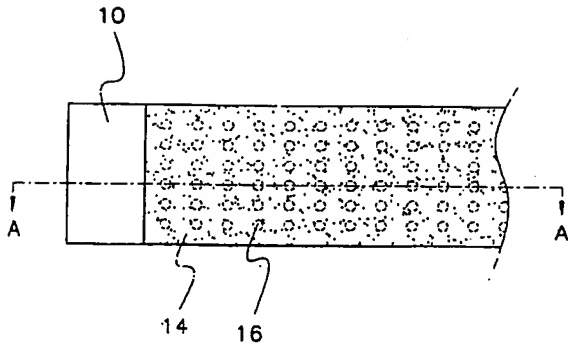
제 2 항에 있어서, 상기 음극의 총용량을 양극의 총용량으로 나눈 값이 1 이상인 것을 특징으로 하는 리튬이온 2차 전지의 전극.

#### 도면

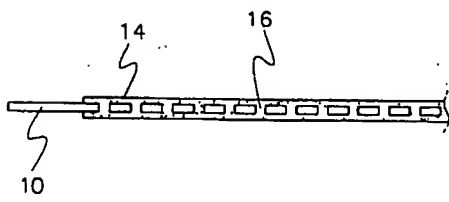
##### 도면1



도면2



도면3



도면4

